

(11) *Número de Publicação:* **PT 794153 E**

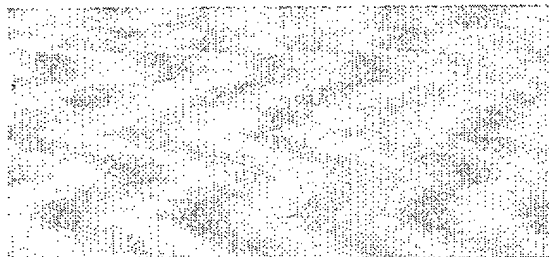
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6 )  
C01F007/00 A C02F001/52 B

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

<b>(22) Data de depósito:</b> 1997.02.26	<b>(73) Titular(es):</b> ATOFINA 4 8 COURS MICHELET 92800 PUTEAUX FR
<b>(30) Prioridade:</b> 1996.03.08 FR 9602947	
<b>(43) Data de publicação do pedido:</b> 1997.09.10	<b>(72) Inventor(es):</b> PASCAL DUFOUR FR
<b>(45) Data e BPI da concessão:</b> 2000.07.19	<b>(74) Mandatário(s):</b> JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

**(54) Epígrafe:** PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE POLICLORO-SULFATOS BÁSICOS DE ALUMÍNIO E AS SUAS APLICAÇÕES

**(57) Resumo:**



**FOLHA DO RESUMO**

PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>		MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 794.153 (11)		N.º Objectos <input type="checkbox"/> N.º Desenhos <input type="checkbox"/>		DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)		
REQUERENTE (71) (NOME E MORADA) ELF ATOCHEM S.A., francesa, industrial, com sede em 4/8, cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux, Hauts-de-Seine, França						
CÓDIGO POSTAL <input type="text"/>						
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72)  Dufour, Pascal						
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)						FIGURA ( para interpretação do resumo)
DATA DO PEDIDO		PAÍS DE ORIGEM		N.º DO PEDIDO		
<input type="text"/>		<input type="text"/>		<input type="text"/>		
<input type="text"/>						
EPÍGRAFE (54)  "Processo de preparação de policloro-sulfatos básicos de alumínio e as suas aplicações"						FIGURA ( para interpretação do resumo)
RESUMO (max. 150 palavras) (57) A presente invenção tem por objecto um processo para a preparação de policloro-sulfatos básicos de alumínio.  Este processo consiste em efectuar, após basificação, uma cozedura a uma temperatura compreendida entre 60°C e 95°C de uma maneira tal que a duração da cozedura é tanto mais curta quanto mais elevada for a temperatura de cozedura.  Os policloro-sulfatos obtidos de acordo com o processo da invenção são utilizáveis no tratamento de águas potáveis, de efluentes e na indústria papelreira.						

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA

Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3

Linha azul: 01 888 10 78

Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66

E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

## FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>	MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 794.153 (11) DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)					

REQUERENTE (71)

(NOME E MORADA) ELF ATOCHEM S.A., francesa, industrial, com sede em 4/8, cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux, Hauts-de-Seine, França

CÓDIGO POSTAL \_\_\_\_\_

INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72)

Dufour, Pascal

REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)

FIGURA ( para interpretação do resumo)

DATA DO PEDIDO

PAÍS DE ORIGEM

N.º DO PEDIDO

EPÍGRAFE (54)

"Processo de preparação de policloro-sulfatos básicos de alumínio e as suas aplicações"

RESUMO (max. 150 palavras) (57)

A presente invenção tem por objecto um processo para a preparação de policloro-sulfatos básicos de alumínio.

Este processo consiste em efectuar, após basificação, uma cozedura a uma temperatura compreendida entre 60°C e 95°C de uma maneira tal que a duração da cozedura é tanto mais curta quanto mais elevada for a temperatura de cozedura.

Os policloro-sulfatos obtidos de acordo com o processo da invenção são utilizáveis no tratamento de águas potáveis, de efluentes e na indústria papeleira.

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

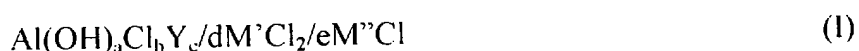
738

## Descrição

### **“Processo de preparação de policloro-sulfatos básicos de alumínio e as suas aplicações”**

A presente invenção tem por objecto um processo de preparação de alumínio de elevada basicidade assim como a aplicação desses policloro-sulfatos de alumínio no tratamento de águas potáveis, de efluentes aquosos e na indústria papelreira.

Os policloro-sulfatos de alumínio têm por fórmula geral:



na qual o símbolo Y representa um anião de valência 2, tal como  $\text{SO}_4^{2-}$ , o símbolo M' representa um catião de valência 2, tal como um metal alcalino-terroso,

o símbolo M'' representa um catião de valência 1, tal como um metal alcalino ou o amónio,

os símbolos a, b, c e d representam números inteiros positivos ou fraccionários positivos não nulos,

o símbolo e pode ser nulo ou representar um número inteiro ou fraccionário positivo,

$$b = 3 - 2c - a \text{ e } 2d + e + b \leq 3.$$

A basicidade  $\beta$  é definida pela razão  $a/3$  expressa em %, e pode variar entre 20 e 75%. A partir de uma composição química, pode ser calculada pela fórmula seguinte:

$$\beta = 100(3\text{Al} + 2\text{M}' + \text{M}'' - 2\text{Y} - \text{Cl})/3\text{Al}$$

na qual os símbolos Al', M', M'', Y e Cl são expressos em moles.

Os policloro-sulfatos de alumínio designados no seguimento por PCSA são largamente utilizados na indústria, em especial na indústria papelreira e para o tratamento de águas residuais e sobretudo potáveis em que a sua qualidade de

coagulação e de floculação elevada fazem deles um produto de eleição.

Mais precisamente, para o tratamento das águas, procura-se processos que evitem qualquer formação de efluentes em especial de gesso ( $\text{Ca SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) e que permitam fabricar produtos com aptidões para a floculação-coagulação das matérias em suspensão na água potável, aptidões para só salificar muito pouco alumínio solúvel na água potável tratada e uma estabilidade em armazenagem das soluções de PCSA durante vários meses, ou seja incluindo variações de temperatura compreendidas entre  $0^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ , inclusivamente mais se a armazenagem não for protegida dos raios solares.

A patente de invenção EP 327 419 descreve um processo de fabricação de PCSA com basicidade elevada que responde às aptidões e à estabilidade como mencionadas anteriormente. No entanto, esse processo gera um efluente gesso cujo residuo na água dos rios põe problemas ambientais e cuja descarga leva a custos suplementares.

A eficácia da floculação-coagulação é avaliada por uma medição da turvação da fase de água sobrenadante após um tratamento com um PCSA. Os flocos grossos tendo propriedades de decantação rápida sedimentam enquanto os flocos mais pequenas são arrastados sobre um filtro de areia e devem ter uma excelente aptidão para se absorver num filtro de areia. A eficácia da filtração num filtro de areia em profundidade caracteriza-se pelo número de partículas por  $\text{cm}^3$  se encontra nas águas clarificadas.

A aptidão para só salificar um pequeno teor residual de alumínio na água potável avalia-se mediante filtração da água tratada a  $0,45 \mu\text{m}$  e doseando o alumínio presente.

Um PCSA em solução é denominado estável se ele mantiver as suas propriedades aplicativas após uma armazenagem de 3 meses à temperatura ambiente e de um mês à temperatura de 40°C e se ele não depositar qualquer sólido, à temperatura de 40°C durante um mês ou à temperatura ambiente (25°C) durante três meses.

Nas aplicações correntes dos PCSA, punham-se diversos problemas, que resultam em especial dos seus processos de fabricação.

A eliminação da turvação, ligada directamente à floculação-coagulação, exige um teor de sulfato elevado e uma temperatura da etapa de basificação reduzida inferior a 70°C, de preferência inferior a 40°C. Quando o teor de sulfato for elevado, os PCSA apresentam uma resistência à temperatura elevada. Sem prejudicar a eliminação da turvação, torna-se então possível realizar sínteses a mais de 70°C, por exemplo entre 80°C e 90°C para uma razão das percentagens mássicas sulfato/alumina superior a 3/10,5.

O tratamento das águas potáveis necessita de obter um teor residual de alumínio reduzido nas águas tratadas, o que implica uma basicidade elevada dos PCSA compreendido entre 60% e 75%. O teor residual de alumínio nas águas tratadas diminui quando se utilizam PCSA sintetizados com temperaturas elevadas quando da etapa de basificação, tipicamente superiores a 70°C de preferência compreendidas entre 80°C e 85°C. Quando a razão das percentagens mássicas sulfato/alumina aumentar de 0,1/10 para 3/10, o teor residual de alumínio aumenta rapidamente para se estabilizar na razão de 3/10 até 23,8/8,5. Os teores residuais de alumínio são demasiadamente elevados para uma razão das percentagens mássicas

sulfato/alumina superior a 0,1/10.

Para se obter PCSA eficazes em alumínio residual, é necessário ter PCSA com forte basicidade e uma temperatura da etapa de basificação elevada com um teor de sulfato dos PCSA muito reduzido. Temperatura elevada e teor de sulfato reduzido constituem condições opostas à obtenção de PCSA eficazes na eliminação da turvação.

Os PCSA em solução devem ser estáveis em armazenagem e a uma temperatura de até 40°C. A estabilidade à temperatura dos PCSA em solução aumenta com a razão mássica sulfato/amina. Os PCSA em solução são frequentemente muito estáveis para razões das percentagens mássicas sulfato/amina superiores a 3/10.

Na patente de invenção japonesa JP-53 001699/1978 descreve-se um processo de fabricação de policloro-sulfato de alumínio. Esse processo consiste, numa primeira etapa, em basificar um policloro-sulfato que contém muito sulfato com uma quantidade equimolecular de  $\text{CaCO}_3$  o que conduz à produção de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que é separado. Numa segunda etapa, faz-se reagir o produto da etapa anterior cuja basicidade se encontra compreendida entre 55% e 58% com um composto escolhido do grupo que consiste em  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{MgO}$ , sem ultrapassar a temperatura de 60°C. Muito embora a basicidade se encontre compreendida entre 65-70%, os teores residuais de alumínio nas águas tratadas são superiores de 30% a 60% aos dos obtidos com os PCSA obtidos de acordo com o processo descrito na patente de invenção EP 327 419 mencionada anteriormente. Uma temperatura de 60°C é insuficiente e uma temperatura superior a 70°C degrada as propriedades de floculação-coagulação. O inconveniente principal

desse processo assenta numa sub-produção importante de gesso cuja eliminação põe problemas ambientais, como já se mencionou anteriormente.

Na patente de invenção japonesa JP 52 113384/1977, descreveu-se um processo de fabricação de policloro-sulfato de alumínio básico a 65-70% mediante adição de um agente alcalino tal como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  e/ou  $\text{MgO}$  a uma solução de cloreto de alumínio ou de cloreto de alumínio básico, sempre a uma temperatura inferior a  $60^\circ\text{C}$ . Constatou-se que os teores residuais de alumínio são ainda demasiadamente elevados em relação aos PCSA obtidos de acordo com o processo descrito na patente de invenção EP 327 419, pelas mesmas razões que as explicadas pela patente de invenção JP-53 001699/1978, anterior. Sub-produz-se gesso em quantidade importante o que se torna um inconveniente.

No pedido de patente de invenção canadiana CA 2 109 756 A1, descreve-se a fabricação de um floculante, sem produção de gesso, procedendo à adição de gesso numa solução de cloro-sulfato de alumínio a uma temperatura compreendida entre  $45^\circ\text{C}$  e  $98^\circ\text{C}$ , preferivelmente  $75^\circ\text{C}$ . O gesso assim adicionado é totalmente dissolvido e a concentração em cálcio permanece limitada num patamar de 0,1% a 0,4% em  $\text{Ca}^{2+}$ . É claramente precisado que a etapa de basificação com uma base tal como por exemplo  $\text{CaCO}_3$  deve ser realizada à temperatura de  $45^\circ\text{C}$ . A basicidade do produto, tal como obtido de acordo com esta patente de invenção é inferior a 55%. A razão das percentagens mássicas sulfato/amina é próxima de 3/10. A reprodução dos exemplos não permitiu, no entanto, encontrar as basicidades de 55% anunciadas mas conduziu a basicidades mais reduzidas, compreendidas entre 10% e 15%. Os teores residuais de alumínio são excessivos em relação aos PCSA obtidos de acordo com o processo descrito na patente de invenção EP 327 419.



Com vista a melhorar a quantidade residual de alumínio restante numa água tratada, a patente de invenção EP 327 419 mencionada anteriormente põe um processo de preparação de PCSA com basicidade elevada, compreendida entre 60% e 70%. Esse processo consiste em especial em fazer contactar uma solução de alumínio, de cloreto, de excesso de sulfato, por contacto de um composto alcalino-terroso básico, a descer de 93°C para 65°C, e depois em eliminar o sulfato alcalino-terroso insolúvel por filtração. Há lugar a notar que a síntese é iniciada com um grande excesso de sulfato e que, de maneira concomitante com a baixa temperatura, o teor de sulfato no meio reaccional diminui. Evita-se assim a degradação térmica das soluções de PCSA que são sensíveis à baixa taxa de sulfato, tipicamente para esse produto  $\text{SO}_4^{2-} = 1,9\%/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,5\%$ . Os PCSA de basicidade elevada assim obtidos permitem obter na água tratada teores residuais de alumínio mais baixos como já se mencionou anteriormente. No entanto, esse processo apresenta o inconveniente principal de gerar quantidades importantes de gesso (cerca de 300 kg por tonelada de PCSA produzido).

Na patente de invenção EP 557 153, descreveu-se igualmente um processo de preparação de PCSA de basicidade elevada que arrasta poucos efluentes. No entanto, esse processo apresenta o grave inconveniente de ser pouco reprodutível. Esta falta de reprodutibilidade manifesta-se em especial pela obtenção de uma taxa elevada de alumínio residual na água tratada 8 vezes em 10. Essa taxa de alumínio residual pode atingir uma quantidade que é 40% superior à obtida com os PCSA descritos na patente de invenção EP 327 419.

De relembrar que para se obter PCSA eficazes em alumínio residual, é necessário ter um PCSA de forte basicidade, fabricado a uma temperatura de

basificação elevada com um teor de sulfato dos PCSA muito reduzido. Uma temperatura elevada e um teor de sulfato reduzido constituem condições opostas para a obtenção de PCSA eficazes em eliminação da turvação.

Isto foi constatado em especial na patente de invenção FR 2 317 227 e na patente de invenção europeia EP 0 557 153 nas quais é impossível sobrebasificar um cloro-sulfato de alumínio básico de 40% para 55-70%, por uma base, a uma temperatura superior a 70°C, sem evitar a degradação das propriedades flocculantes dos produtos. O domínio da temperatura mencionado nas duas patentes de invenção anteriores é de 40°C a 70°C para a primeira e de 50°C a 70°C para a segunda. Os produtos descritos na patente de invenção FR 2 317 227 têm basicidades compreendidas entre 40% e 55% contra 65% a 75% para a patente de invenção EP 0 557 153 A1. A razão das percentagens mássicas  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é inferior a 3/10,5.

De acordo com a patente de invenção EP 327 419, é possível trabalhar a mais de 70°C iniciando a síntese com um excesso de sulfato que se precipita como gesso. É igualmente possível trabalhar acima de 70°C se se visar um produto final que contenha mais de 3% de  $\text{SO}_4^{2-}$  para 10,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O problema a resolver é portanto obter PCSA estáveis tendo boas propriedades flocculantes com uma aptidão para conferir à água tratada pouco alumínio residual tudo isso esforçando-se por fabricar PCSA segundo um processo que produza o mínimo de efluentes possível. Além disso, é desejável para os utilizadores de PCSA que os flocos mais pequenos tenham boas propriedades de absorção sobre os filtros de areia.

Descobriu-se agora um processo de preparação de policloro-sulfatos de

alumínio com uma elevada basicidade que apresentam a fórmula geral:



na qual

o símbolo Y representa um anião de valência 2, tal como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

o símbolo M' representa um catião de valência 2, tal como um metal alcalino-terroso,

o símbolo M'' representa um catião de valência 1, tal como um metal alcalino ou o amónio,

os símbolos a, b, c e d representam números inteiros positivos ou fraccionários positivos não nulos,

e o símbolo e pode ser nulo ou representar um número inteiro positivo ou fraccionário positivo tais que

$$1,8 < a < 2,25$$

$$0,001 < c < 0,150$$

$$b = 3 - 2c - a \text{ e } 2d + e + b \leq 3,$$

e tendo um basicidade  $\beta$  compreendida entre 60% e 75% e, de preferência compreendida entre 65% e 70%, sendo essa basicidade definida pela fórmula

$$\beta = 100 \times (3\text{Al} + 2\text{M}' + \text{M}'' - 2\text{Y} - \text{Cl})/3\text{Al}$$

na qual os símbolos Al, M', M'', Y e Cl são expressos em moles, consistindo o referido processo em fazer contactar um composto básico de um metal alcalino, de preferência em solução aquosa e pelo menos um composto básico de um metal alcalino-terroso ou um halogeneto de um metal alcalino-terroso, em suspensão aquosa ou em pó, na presença de iões sulfato com uma solução de cloreto de alumínio básico de fórmula geral:



na qual o símbolo  $x$  representa um número compreendido entre 0,1 e 1,5 e  $y = 3-x$ , a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente (cerca de 25°C) e 70°C, sendo o referido processo caracterizado pelo facto de se realizar após a basificação uma cozedura do meio reaccional obtido, a uma temperatura, dita temperatura de cozedura, compreendida entre 60°C e 95°C, de uma maneira tal que a duração da cozedura esteja compreendida entre 3 h e 20 h e, de preferência compreendida entre 5 h e 9 h para uma temperatura de cozedura de 60°C e que o tempo de cozedura esteja compreendido entre 5 minutos e 15 minutos e, de preferência entre 7 minutos e 10 minutos para uma temperatura de cozedura de 95°C.

De acordo com a presente invenção, as durações da cozedura para as temperaturas de cozedura para as temperaturas de cozedura de 70°C, 80°C, 85°C e 90°C encontram-se reunidas no quadro a seguir.

Temperatura (°)	Duração de Cozedura		
	Mínima	Óptima	Máxima
60	3h	5h a 9h	20h
70	1h	1h a 4h	5h
80	10 min	30 min a 1h30 min	1h45 min
85	10 min	30 min a 1 h	1h15 min
90	5 min	15 min a 30 min	45 min
95	5 min	7 min a 10 min	15 min

Para todas as temperaturas de cozedura intermediárias, o técnico da especialidade procederá por extrapolação.

De acordo com a presente invenção, a razão das percentagens mássicas sulfato/amina é vantajosamente inferior a 3/10,5 e, de preferência, encontra-se compreendida entre 1/10,5 e 1,5/10,5.

De acordo com a presente invenção, a colocação em contacto dos reagentes tem lugar de preferência sob forte agitação e/ou sob forte turbulência.

Assim, qualquer meio que permita obter uma turbulência elevada tal como injeção por tubeira ou por venturi pode ser utilizado.

Realiza-se vantajosamente a cozedura sob agitação que, de preferência é menos forte que a praticada quando da colocação em contacto dos reagentes.

De acordo com a presente invenção, as expressões “composto básico de um metal alcalino” designam qualquer derivado com carácter básico do referido metal alcalino, em particular óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato. A título de ilustração de compostos básicos de um metal alcalino utilizáveis de acordo com a presente invenção, far-se-á referência a NaOH, KOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub> e às misturas de pelo menos dois dos compostos básicos de um metal alcalino enunciados anteriormente. De preferência, utilizar-se-á NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Esses compostos são de preferência utilizados sob a forma de solução aquosa. A concentração molar de composto básico do metal alcalino é pelo menos igual a 2 moles/l e, de preferência, encontra-se compreendida entre 4 moles/l e 7 moles/l.

De acordo com a presente invenção, as expressões “composto básico de um metal alcalino-terroso” designam qualquer derivado com carácter básico do referido metal alcalino-terroso, em particular óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato.

A título de ilustração de compostos básicos de um metal alcalino-terroso utilizáveis de acordo com a presente invenção, far-se-á referência a CaO, MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> e às misturas de pelo menos dois dos compostos básicos de um metal alcalino-terroso enumerados anteriormente. De preferência, utilizar-se-

-á  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  e  $\text{MgO}$ .

A título de ilustração de halogeneto de um metal alcalino-terroso utilizável de acordo com a presente invenção far-se-á referência a  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . De preferência, utilizar-se-á  $\text{CaCl}_2$ .

De acordo com a presente invenção, os iões sulfatos podem ser fornecidos por intermédio de compostos tais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MgSO}_4$ . De preferência, utilizar-se-á  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gesso).

De acordo com a presente invenção, a ordem de introdução dos reagentes pode ser efectuada de diversas maneiras e foi posto em evidência que a ordem de introdução dos reagentes não tinha qualquer consequência sobre a qualidade dos PCSA obtidos de acordo com a presente invenção.

Assim, em especial, pode fazer-se contactar a solução de cloreto básico de alumínio (II), simultaneamente com o composto básico de um metal alcalino e o sulfato e depois introduzir-se no meio reaccional assim obtido o composto básico de um metal alcalino-terroso (em suspensão ou sob a forma de pó), ou inversamente, o composto básico de um metal alcalino-terroso e depois introduzir simultaneamente o composto básico de um metal alcalino e o sulfato.

De acordo com uma outra variante, pode fazer-se contactar a solução de cloreto básico de alumínio (II) e  $\text{CaCl}_2$  e depois introduzir-se no meio reaccional assim obtido simultaneamente o composto básico de um metal alcalino e o sulfato.

Os processos anteriores permitiam melhorar uma ou mais características em detrimento de uma ou mais outras características.

De acordo com a presente invenção, os PCSA são obtidos de acordo com o processo aperfeiçoado designado como "limpo" ou seja um processo que produz

quase nenhuns sub-produtos tais como gesso. Além disso, o processo de acordo com a presente invenção conduz a PCSA de elevada basicidade que possuem características simultâneas, de estabilidade em armazenagem, de eliminação da turvação e de teor de residual de alumínio nas águas tratadas.

Os PCSA de acordo com a presente invenção podem ser utilizados em numerosos domínios tais como por exemplo para o tratamento de águas potáveis, de efluentes aquosos e na indústria papelreira. De preferência, os PCSA da presente invenção podem ser utilizados vantajosamente para o tratamento de água potáveis.

Os exemplos que se seguem ilustram a invenção.

**Exemplo 1:** (de acordo com a invenção) introduzem-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 11,18% de alumínio contado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,61% de cloreto e possui uma basicidade de 42,9%. A sua fórmula bruta é:  $\text{Al}(\text{OH})_{1,28}\text{Cl}_{1,71}$ .

Adiciona-se em seguida 19,2 g de cal  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ao reactor que contém o policloreto mantido à temperatura de 50°C. A duração da adição é de 45 minutos sob agitação de tipo Rushton regulada a 800 rpm.

Prepara-se uma solução básica de carbonato de sódio e de sulfato de sódio de acordo com o processo seguinte:

Despeja-se 13,15 g de ácido sulfúrico a 77,1% em massa numa solução de carbonato de sódio que contém 68,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e 300 g de água.

Adiciona-se esta solução básica previamente aquecida à temperatura de 50°C sob forte turbulência ao reactor que contém policloreto e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mantidos à temperatura de 50°C e isso no decurso de 30 minutos.

No final da basificação a velocidade de agitação é reduzida para 200

rotações/minuto.

Adiciona-se então 10 g de gesso sólido  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de modo a ter uma concentração constante de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e eleva-se a temperatura de  $50^\circ\text{C}$  para  $85^\circ\text{C}$  no decurso de 30 minutos, e depois pratica-se uma cozedura durante 1h à temperatura de  $85^\circ\text{C}$  sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

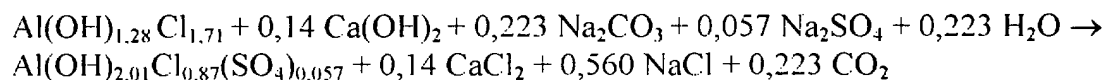
Arrefece-se o produto à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  no decurso de 30 minutos e depois filtra-se O gesso é reciclável.

Dilui-se o filtrado recuperado, que titula cerca de 9% de alumina, por adição de água até se atingir uma densidade de 1,203 ou seja um teor ponderado de alumina de 8,5%.

A composição química em peso, determinada por análise, é a seguinte:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	8,71%
$\text{Ca}^{2+}$ :	0,99%
$\text{Na}^+$ :	2,20%
$\text{Cl}^-$ :	10,45%
$\text{SO}_4^{2-}$ :	0,93%
água:	76,9% calculada por diferença.

A reacção estabelecida a partir dos reagentes e da análise dos produtos acabados é a seguinte:



e daí uma basicidade de  $2,01/3 = 67,1\%$

### **Exemplo 2 :** (de acordo com a invenção)

Introduz-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 18,33% de alumínio contado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,78% de cloreto e tem uma basicidade igual a 43,1%. A sua fórmula bruta é :  $\text{Al}(\text{OH})_{1,29}\text{Cl}_{1,71}$ .



Adiciona-se em seguida 19,2 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ao reactor que contém o policloreto mantido à temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . A duração da adição é de 45 minutos sob agitação de tipo Rushton regulada a 800 rotações por minuto.

Prepara-se uma solução básica de carbonato de sódio e de sulfato de sódio de acordo com o processo seguinte:

Despeja-se 13,15 g de ácido sulfúrico a 77,1% em massa numa solução de carbonato de sódio que contém 68,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e 300 g de água.

Adiciona-se esta solução básica previamente aquecida à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  sob forte turbulência ao reactor que contém o policloreto e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mantidos à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  e isso no decurso de 30 minutos.

No final da basificação reduz-se a velocidade de agitação para 200 rotações por minuto.

Leva-se a temperatura de  $50^\circ\text{C}$  para  $85^\circ\text{C}$  no decurso de 15 minutos e depois pratica-se uma cozedura de 1h à temperatura de  $85^\circ\text{C}$  sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

Arrefece-se o produto à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  no decurso de 30 minutos e depois clarifica-se por filtração. O resíduo é inferior a 0,5 g/kg.

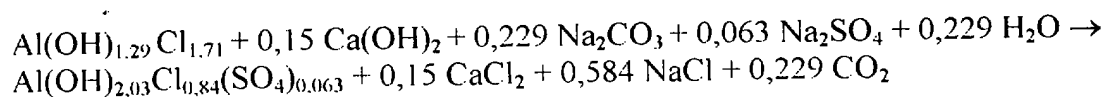
Dilui-se o filtrado recuperado, que titula cerca de 9% de alumina, mediante adição de água até atingir uma densidade de 1,205, ou seja um teor ponderal de alumina de 8,5%.

A composição química em peso, determinada por análise, é a seguinte:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	8,64%
$\text{Ca}^{2+}$ :	0,92%
$\text{Na}^+$ :	2,25%
$\text{Cl}^-$ :	10,21%

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 0,92%  
água: 76,9% calculada por diferença.

A reacção estabelecida a partir dos reagentes e da análise dos produtos acabados é a seguinte:



e daí uma basicidade igual a  $2,03/3 = 67,7\%$

**Exemplo 3** (de acordo com a invenção)

Procede-se conforme descrito no exemplo 2 com os mesmos reagentes, com a excepção de se realizar a subida de temperatura de 50°C para 80°C no decurso de 30 minutos e de se realizar a temperatura de cozedura a 80°C durante 1h 30 minutos sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

**Exemplo 4** (de acordo com a invenção)

Procede-se conforme descrito no exemplo 2 com os mesmos reagentes, com a excepção de se realizar a subida de temperatura de 50°C para 90°C no decurso de 30 minutos e de se realizar a temperatura de cozedura a 90°C durante 20 minutos sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

**Exemplo 5** (de acordo com a invenção)

Procede-se conforme descrito no exemplo 2 com os mesmos reagentes, com a excepção de se realizar a subida de temperatura de 50°C para 95°C no decurso de 30 minutos e de se realizar a temperatura de cozedura a 95°C durante 7 minutos sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

**Exemplo 6** (não de acordo com a invenção)

Procede-se conforme descrito na patente de invenção EP 0 557 153 com a

excepção de se utilizar carbonato de sódio em solução em vez de carbonato de sódio em pó. Não se pratica no final da basificação a cozedura de acordo com a presente invenção.

Introduz-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 18,13% de alumínio contado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,47% de cloreto e uma basicidade igual a 43,3%. A sua fórmula bruta é :  $\text{Al}(\text{OH})_{1,30}\text{Cl}_{1,70}$ .

Prepara-se uma solução básica de carbonato de sódio e sulfato de sódio de acordo com o processo seguinte:

Despeja-se 13,15 g de ácido sulfúrico a 77,1% em massa numa solução de carbonato de sódio que contém 68,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e 300 g de água.

Adiciona-se esta solução básica previamente aquecida à temperatura de  $60^\circ\text{C}$  sob forte turbulência ao reactor que contém o policloreto mantido à temperatura de  $60^\circ\text{C}$  e isso no decurso de 20 minutos.

Adiciona-se 19,2 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ao reactor que contém o policloreto e a solução básica mantidos à temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . A duração da adição é de 45 minutos sob agitação de tipo Rushton regulada a 800 rotações por minuto

No final da basificação cálcica, reduz-se a velocidade de agitação para 200 rotações por minuto.

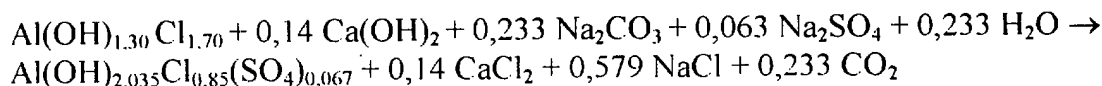
Agita-se o produto durante 30 minutos, depois arrefece-se à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  no decurso de 20 minutos finalmente filtra-se.

Dilui-se o filtrado recuperado, que titula cerca de 9% de alumina, mediante adição de água até atingir uma densidade de 1,204, ou seja um teor ponderal de alumina de 8,5%. Armazena-se à temperatura ambiente.

A composição química em peso, após análise, é a seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	8,61%
Ca <sup>2+</sup> :	0,95%
Na:	2,25%
Cl:	10,26%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	0,93%
água:	77,0% calculada por diferença.

A reacção é a seguinte:



e daí uma basicidade de  $2,035/3 = 67,8\%$ .

#### **Exemplo 7** (de acordo com a invenção)

Aquece-se o produto obtido no final da basificação cálcica, de acordo com o exemplo 6, à temperatura de 70°C no decurso de 20 minutos e depois pratica-se uma cozedura à temperatura de 70°C durante 2 h 30 minutos sob agitação regulada a 200 rotações por minuto. O teor residual de alumínio na água tratada melhora mediante passagem de 140% (obtido com o PCSA de acordo com o processo da patente de invenção EP 327 419) para 120% com o produto do presente exemplo.

#### **Exemplo 8** (de acordo com a invenção)

Repete-se a experiência descrita no exemplo 6 num reactor de 200 litros, com a excepção de se introduzir inicialmente Ca(OH)<sub>2</sub> e depois a mistura de carbonato de sódio e de sulfato de sódio em solução ao nível da pá de agitação a 5 m/s numa tubeira. Pratica-se a cozedura descrita no exemplo 7. Obtém-se um produto após uma cozedura de 2 h 30 minutos que permite obter uma água tratada que contém 104% de alumínio residual em vez de 140% com o PCSA fabricado de acordo com o exemplo 6 (PCSA que não sofreu cozedura).

Apercebeu-se que com este tipo de cozedura, a uma temperatura de 70°C, se encontrava no líquido uma quantidade de gesso em suspensão igual a cerca de 200

g/tonelada.

**Exemplo 9** (de acordo com a invenção)

Introduz-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 18,33% de alumínio contado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,78% de cloreto e uma basicidade igual a 43,1%. A sua fórmula bruta é :  $\text{Al}(\text{OH})_{1,29}\text{Cl}_{1,71}$ .

Adiciona-se 19,2 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ao reactor que contém policloreto mantido à temperatura de 50°C. A duração da adição é de 45 minutos sob agitação de tipo Rushton regulada a 800 rotações por minuto.

Prepara-se uma solução básica de carbonato de sódio e sulfato de sódio de acordo com o processo seguinte:

Despeja-se 13,15 g de ácido sulfúrico a 77,1% em massa numa solução de carbonato de sódio que contém 68,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e 300 g de água.

Adiciona-se esta solução básica previamente aquecida à temperatura de 50°C sob forte turbulência ao reactor que contém o policloreto e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mantidos à temperatura de 50°C e isto no decurso de 30 minutos.

No final da basificação, reduz-se a velocidade de agitação para 200 rotações por minuto.

Leva-se a temperatura de 50°C para 60°C no decurso de 10 minutos, e depois pratica-se uma cozedura de 5 h à temperatura de 60°C sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

Arrefece-se o produto a 40°C no decurso de 30 minutos e depois filtra-se.

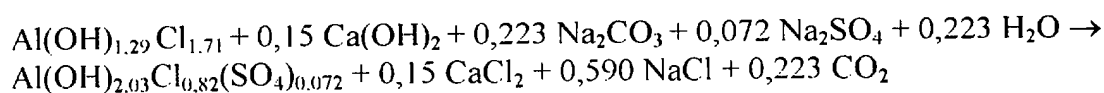
Dilui-se o filtrado recuperado, que titula cerca de 9% de alumina, mediante adição de água até atingir uma densidade de 1,202, ou seja um teor ponderal de

alumina de 8,5%.

A composição química em peso, determinada por análise, é a seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	8,46%
Ca <sup>2+</sup> :	0,95%
Na <sup>+</sup> :	2,25%
Cl <sup>-</sup> :	10,07%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	0,95%
água:	77% calculada por diferença.

A reacção estabelecida a partir dos reagentes e da análise dos produtos acabados é a seguinte:



e daí uma basicidade de  $2,03/3 = 67,7\%$ .

#### **Exemplo 10** (de acordo com a invenção)

Introduz-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 18,13% de alumínio contado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,47% de cloreto e tem uma basicidade igual a 43,3%. A sua fórmula bruta é : Al(OH)<sub>1,30</sub>Cl<sub>1,70</sub>.

Despeja-se 13,15 g de ácido sulfúrico a 77,1% em massa no referido policloreto à temperatura de 50°C, no decurso de 14 minutos.

Adiciona-se 19,2 g de Ca(OH)<sub>2</sub> a 50°C. A duração da adição é de 45 minutos sob agitação de tipo Rushton regulada a 800 rotações por minuto.

Terminada a adição de Ca(OH)<sub>2</sub>, adiciona-se uma solução de carbonato de sódio que contém 68,5 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O e 300 g de água sob forte turbulência mantida à temperatura de 50°C no decurso de 20 minutos.

No final da basificação, reduz-se a velocidade de agitação para 200 rotações por minuto e aquece-se o produto à temperatura de 70°C no decurso de 15 minutos e depois submete-se a uma cozedura à temperatura de 70°C durante 2 h 30

minutos sob agitação regulada a 200 rotações por minuto..

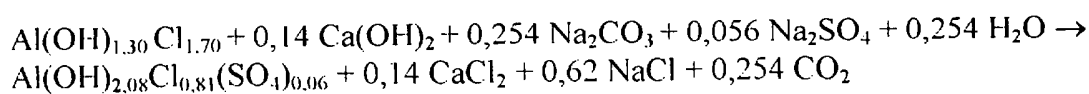
Arrefece-se o produto a 40°C no decurso de 20 minutos e depois filtra-se com 121 g de água.

O filtrado recuperado tem densidade de 1,204, ou seja um teor ponderal de alumina de 8,5%. Promove-se a sua armazenagem à temperatura ambiente

A composição química em peso, após análise, é a seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	8,51%
Ca <sup>2+</sup> :	0,92%
Na <sup>+</sup> :	2,37%
Cl <sup>-</sup> :	10,04%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	0,90%
água:	77,25% calculada por diferença.

A reacção é a seguinte:



e daí uma basicidade de  $2,08/3 = 69,3\%$ .

#### **Exemplo 11** (de acordo com a invenção)

Realiza-se o mesmo ensaio que no exemplo 7 com a excepção de se introduzir Ca(OH)<sub>2</sub> em segundo lugar e a mistura de solução basificante de carbonato e de sulfato de sódio em primeiro lugar.

Obtém-se os mesmos resultados analíticos que para o PCSA do exemplo 7.

#### **Exemplo 12** (de acordo com a invenção)

Introduz-se 750 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 18,33% de alumínio contado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,78% de cloreto e tem uma basicidade igual a 43,1%. A sua fórmula bruta é : Al(OH)<sub>1,30</sub>Cl<sub>1,70</sub>.

Adiciona-se 28,8 g de Ca(OH)<sub>2</sub> ao reactor que contém o policloreto mantido à temperatura de 50°C. A duração da adição é de 45 minutos sob agitação de tipo

Rushton regulada a 800 rotações por minuto.

Prepara-se uma solução básica de NaOH e de sulfato de sódio de acordo com o processo seguinte:

Despeja-se 19,7 g de ácido sulfúrico a 77,1% em massa em 363,4 g de uma solução de NaOH a 6 moles de NaOH/l e depois adiciona-se 88,7 g de água.

Adiciona-se esta solução básica previamente aquecida à temperatura de 50°C sob forte turbulência ao reactor que contém o policloreto e  $\text{Ca(OH)}_2$  mantidos à temperatura de 50°C e isso no decurso de 20 minutos.

No final da basificação, reduz-se a velocidade de agitação para 200 rotações por minuto e depois deixa-se sob agitação durante 10 minutos.

Leva-se a temperatura de 50°C para 70°C no decurso de 25 minutos e depois pratica-se uma cozedura de 2 h 30 minutos à temperatura de 70°C sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

Arrefece-se o produto a 40°C no decurso de 30 minutos e depois clarifica-se por filtração. O resíduo é inferior a 0,2 g/kg.

Dilui-se o filtrado recuperado, que titula cerca de 9% de alumina, por adição de água até atingir uma densidade de 1,202, ou seja um teor ponderal de alumina de 8,5%.

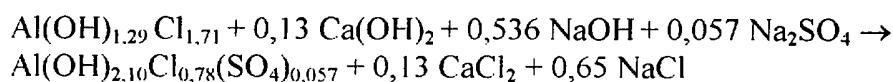
A composição química em peso, determinada por análise, é a seguinte:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	8,57%
$\text{Ca}^{2+}$ :	0,89%
$\text{Na}^+$ :	2,50%
$\text{Cl}^-$ :	10,11%
$\text{SO}_4^{2-}$ :	0,92%
água:	77,0% calculada por diferença.

A reacção estabelecida a partir dos reagentes e da análise dos produtos



acabados é a seguinte:



e daí uma basicidade de  $2,1/3 = 70,0\%$ .

**Exemplo 13** (de acordo com a invenção)

Introduz-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 18,33% de alumínio contado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,78% de cloreto e tem uma basicidade igual a 43,1%. A sua fórmula bruta é :  $\text{Al(OH)}_{1,29}\text{Cl}_{1,71}$ .

Adiciona-se 30,06 g de cloreto de cálcio ao reactor que contém o policloreto mantido à temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . A pureza do  $\text{CaCl}_2$  é igual a 96%, sendo o restante constituído por NaCl e por água. A duração da adição é igual a 30 minutos sob agitação do tipo Rushton regulada a 800 rotações por minuto. São necessários 15 minutos suplementares para dissolver o cloreto de cálcio.

Prepara-se uma solução básica de NaOH e de sulfato de sódio de acordo com o processo seguinte:

Despeja-se 13,15 g de ácido sulfúrico a 77,1% em massa em 325,8 g de uma solução de NaOH a 6 moles de NaOH/litro e depois adiciona-se 42,7 g de água.

Pré-aquece-se esta solução à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  e depois adiciona-se sob forte turbulência com uma velocidade linear de cerca de 4 m/s ao reactor que contém o policloreto e  $\text{CaCl}_2$  mantidos à temperatura de  $50^\circ\text{C}$  e isso no decurso de 20 minutos.

No final da basificação reduz-se a velocidade de agitação para 200 rotações por minuto e depois deixa-se sob agitação durante 10 minutos.

Leva-se a temperatura de  $50^\circ\text{C}$  para  $70^\circ\text{C}$  no decurso de 25 minutos e, depois

pratica-se uma cozedura de 2 horas à temperatura de 70°C sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

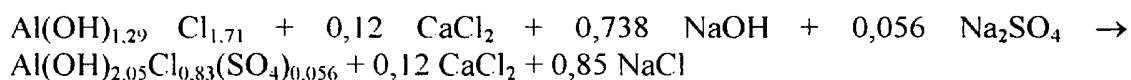
Arrefece-se o produto a 40°C no decurso de 30 minutos e depois clarifica-se por filtração. O resíduo é inferior a 0,1 g/kg.

Dilui-se o filtrado recuperado mediante adição de água até atingir uma densidade de 1,202, ou seja um teor ponderal de alumina de 8,5%.

A composição química em peso, determinada por análise, é a seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	8,00%
Ca <sup>2+</sup> :	0,75%
Na <sup>+</sup> :	3,05%
Cl <sup>-</sup> :	10,68%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	0,85%
água:	76,7% calculada por diferença.

A reacção estabelecida a partir dos reagentes e da análise dos produtos acabados é a seguinte:



e daí uma basicidade de  $2,05/3 = 68,5\%$ .

#### **Exemplo 14** (de acordo com a invenção)

Introduz-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 18,33% de alumínio contado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,78% de cloreto e tem uma basicidade igual a 43,1%. A sua fórmula bruta é : Al(OH)<sub>1,29</sub>Cl<sub>1,71</sub>.

Dilui-se 168,8 g de uma solução de NaOH a 6 moles de NaOH/l com 200 g de água. Aquece-se previamente à temperatura de 50°C e depois adiciona-se, no decurso de 20 minutos, sob forte turbulência, ao reactor que contém o policloreto mantido à temperatura de 50°C.

Adiciona-se em seguida 19,2 g de Ca(OH)<sub>2</sub> ao reactor que contém o

policloreto e a solução de NaOH mantidos à temperatura de 50°C. A duração da adição é de 45 minutos sob agitação de tipo Rushton regulada a 800 rotações por minuto.

No final da basificação cálcica, reduz-se a velocidade de agitação para 200 rotações por minuto e depois deixa-se sob agitação durante 10 minutos.

Adiciona-se então 18,7 g de sulfato de sódio anidro no decurso de dez minutos.

Leva-se a temperatura de 50°C para 70°C no decurso de 25 minutos e depois pratica-se uma cozedura de 2 horas à temperatura de 70°C sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

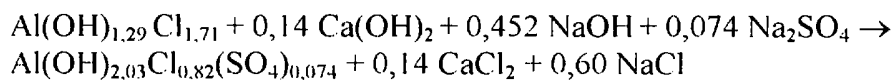
Arrefece-se o produto a 40°C no decurso de 30 minutos e depois clarifica-se mediante filtração.

Dilui-se o filtrado recuperado mediante adição de água até atingir uma densidade 1,202, ou seja um teor ponderal de alumina de 8,5%.

A composição química em peso, determinada por análise é a seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	8,51%
Ca <sup>2+</sup> :	0,92%
Na <sup>+</sup> :	2,30%
Cl <sup>-</sup> :	10,04%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	1,18%
água:	77,0% calculada por diferença.

A reacção estabelecida a partir dos reagentes e da análise dos produtos acabados é a seguinte:



e daí uma basicidade de  $2,03/3 = 67,5\%$ .

**Exemplo 15** (de acordo com a invenção)

Introduz-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Este policloreto contém 18,54% de alumínio contado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,78% de cloreto, e tem uma basicidade igual a 43,7%. A sua fórmula bruta é :  $\text{Al}(\text{OH})_{1,29}\text{Cl}_{1,71}$ .

Adiciona-se em seguida 7,7 g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ao reactor que contém o policloreto mantido à temperatura de 50°C. A duração da adição é de 20 minutos sob agitação de tipo Rushton regulada a 800 rotações por minuto.

Prepara-se uma solução básica de carbonato de sódio e de sulfato de sódio de acordo com o processo seguinte:

Despeja-se 1,1 g de ácido sulfúrico a 77,1% em massa numa solução de carbonato de sódio que contém 76,1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e 300 g de água.

Adiciona-se esta solução básica previamente aquecida à temperatura de 50°C sob forte turbulência ao reactor que contém o policloreto e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mantidos à temperatura de 50°C e isto no decurso de 30 minutos.

No final da basificação, reduz-se a velocidade de agitação para 200 rotações por minuto.

Adiciona-se o bolo de filtração, 20 g de gesso sólido  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  recuperado em vários ensaios idênticos ao exemplo 1, ao reactor como reagente para saturar a solução. Adiciona-se um complemento de 10 g de gesso de acordo com o exemplo 1 e leva-se a temperatura de 50°C para 85°C no decurso de 30 minutos e depois pratica-se uma cozedura de uma 1 hora à temperatura de 85°C, sob agitação regulada a 200 rotações por minuto.

Arrefece-se o produto a 40°C no decurso de 30 minutos e depois filtra-se. O

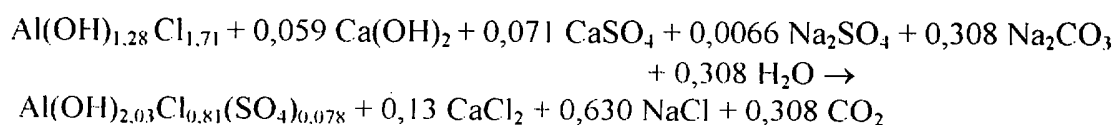
gesso, 8 g, pode ser então reciclado de novo.

Dilui-se o filtrado recuperado, que titula aproximadamente 9% de alumina, por adição de água até atingir uma densidade igual a 1,202, ou seja um teor ponderal de alumina de 8,5%.

A composição química em peso, determinada por análise é a seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	8,47%
Ca <sup>2+</sup> :	0,88%
Na <sup>+</sup> :	2,40%
Cl <sup>-</sup> :	10,05%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	1,25%
água:	77,0% calculada por diferença.

A reacção estabelecida a partir dos reagentes e da análise dos produtos acabados é a seguinte:



e daí uma basicidade de  $2,03/3 = 67,7\%$ .

#### Exemplo 16 (não de acordo com a invenção)

De acordo com o exemplo nº1 do pedido de patente de invenção canadiana nº 2109756.

Coloca-se 350,6 g de policloreto de alumínio básico PAC 5/6 a 50% num reactor de 1 litro equipado com um agitador e com um refrigerante condensador. O PAC contém 12,39% de alumínio e 8,27% de cloreto, ou seja Al(OH)<sub>2,49</sub>Cl<sub>0,51</sub>.

Aquece-se a solução à temperatura de 80°C e depois despeja-se 136,8 g de ácido clorídrico a 20°Baumé no decurso de um intervalo de tempo de 7 minutos. Este ácido com uma densidade igual 1,16 à temperatura de 20°C contém 32,14% mássico de HCl. Eleva-se a temperatura para 95°C e depois mantém-se durante 1

hora sob agitação contínua. Reduz-se então a temperatura para 85°C. A composição do meio reaccional é a seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	8,32%
Cl <sup>-</sup> :	11,96%

o que corresponde à fórmula Al(OH)<sub>0,93</sub>Cl<sub>2,06</sub>

e a uma basicidade de  $0,93/3 = 31\%$ .

Adiciona-se 31,3 g de ácido sulfúrico a 60°Baumé no decurso de um intervalo de tempo de 12 minutos. O ácido sulfúrico tem uma densidade de 1,71 à temperatura de 15°C e contém 78,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mantém-se a temperatura igual a 85°C durante mais 30 minutos. Interrompe-se o aquecimento e deixa-se arrefecer a solução durante 2 horas até 40°C. Mantém-se a agitação.

Adiciona-se 280,6 g de água sob agitação à temperatura de 40°C. A solução é límpida, sem precipitado, e estável durante 30 dias. A sua composição química em peso, determinada por análise, é a seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	5,24%
Cl <sup>-</sup> :	7,39%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	3,06%

o que corresponde à fórmula: Al(OH)<sub>0,35</sub>Cl<sub>2,06</sub>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>0,31</sub>

e daí uma basicidade igual a  $0,35/3 = 11,7\%$ , enquanto que no referido pedido de patente invenção canadiana se indicou a composição ponderal final seguinte:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	10,36%
Cl <sup>-</sup> :	8,84%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :	2,93%

ou seja por fórmula Al(OH)<sub>1,47</sub>Cl<sub>1,23</sub>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>0,15</sub>

ou seja uma basicidade de  $1,47/3 = 49\%$ .

**Exemplo 17** (não de acordo com a invenção)

Procede-se de acordo com as condições do exemplo 4 da patente de invenção FR 2317227 com os reagentes indicados a seguir:

Introduz-se 500 g de um policloreto de alumínio básico num reactor de 2 litros. Esse policloreto contém 16,58% de alumínio contado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 22,24% de cloreto e tem uma basicidade igual a 43,7%. A sua fórmula bruta é :  $\text{Al}(\text{OH})_{1,07}\text{Cl}_{1,93}$ .

Aquece-se o policloreto à temperatura de 30°C sob agitação do tipo Rushton regulada a 200 rotações por minuto.

Fabrica-se uma solução básica de carbonato de sódio de acordo com o processo seguinte:

Introduz-se 44,29 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  em 141 g de água.

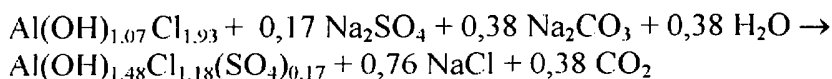
Adiciona-se esta solução básica previamente aquecida à temperatura de 30°C no decurso de 1 hora sob forte turbulência ao reactor que contém o policloreto mantido à temperatura de 30°C.

Introduz-se 88,9 g de sulfato de sódio hidratado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  no reactor no decurso de 10 minutos e depois mantém-se a agitação durante 3 horas.

A densidade é de 1,289. A composição química em peso, determinada por análise, é a seguinte:

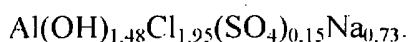
$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	10,74%
Na:	3,70%
Cl:	14,50%
$\text{SO}_4^{2-}$ :	3,52%
Água:	67,54% calculada por diferença.

A reacção estabelecida a partir dos reagentes e da análise dos produtos acabados é a seguinte:



e daí uma reduzida basicidade de  $1,48/3 = 49,3\%$ .

O produto fabricado anteriormente pode escrever-se sob a forma  $\text{Al(OH)}_{1,48}\text{Cl}_{1,94}(\text{SO}_4)_{0,17}\text{Na}_{0,76}$  o que está de acordo com o produto descrito na patente de invenção 2 317 227 tendo a fórmula seguinte:



#### **Exemplo 18 (não de acordo com a invenção)**

Se se efectuar uma cozedura à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , durante 20 minutos do produto obtido de acordo com o exemplo 17 – produto que não contém composto básico de um metal alcalino-terroso-, constata-se que as soluções de PCSA obtidas não são estáveis no tempo, nem no ambiente, nem à temperatura de  $45^\circ\text{C}$ . Depositam-se sólidos em grande quantidade no fundo dos frascos.

Antes de reunir, num quadro, todos os resultados dos ensaios de aplicações por tratamento de água dos produtos dos exemplos anteriores descrevem-se os métodos de avaliação dos produtos.

#### **MEDIÇÃO DA TURVAÇÃO RESIDUAL:**

Utiliza-se como produto de referência um PCSA obtido de acordo com a patente de invenção EP 327419 que conduz a um efluente de gesso de 350 kg por tonelada de PCSA e que tem a composição química ponderal seguinte:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	8,5%
$\text{Ca}^{2+}$ :	1,23%
$\text{Cl}^-$ :	6,44%
$\text{SO}_4^{2-}$ :	1,53%
Basicidade igual a 69,6%.	

Introduz-se na véspera numa tina de 30 litros, 20 litros de água no rio Sena



para permitir que a água atinja a temperatura ambiente.

Essa água contém os sais seguintes:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ .

Mantém-se sob agitação constante a 100 rotações por minuto. Num litro dessa água, tem-se as quantidades de sal (expressas em mg) seguintes:

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaHCO}_3$	Cálcio	Magnésio	Argila	Matérias Orgânicas
74	336	80	12,2	50	14

Essa água tem uma turvação de 9 a 10 NTU e um pH de 8,2 a 8,5.

Os ensaios são realizados num floculador HYDROCURE (de chez Orchidis) da maneira seguinte:

- introduz-se em cada vaso do "JAR-TEST" um litro de água do rio Sena, colocada sob agitação a 100 rotações por minuto,

- preparação de soluções de amostras de PCSA a ensaiar é do produto de referência, por diluição de cerca de um centésimo dos produtos obtidos em água desmineralizada, e depois repouso durante 1 hora das soluções, ou seja 2,94 g de PCSA de referência que titula 8,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  introduzido no balão de 250 ml completado com água, as soluções são estáveis à diluição durante pelo menos 2 horas,

- recolher as quantidades de produto necessário 3 ml, com as seringas (soluções diluídas ao centésimo que titulam 1 g/l de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

- aumentar a velocidade de agitação do floculador até cerca de 160 rotações por minuto,

- injectar os produtos, ou seja 3 mg contado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por litro de água do Sena, nos vasos do "JAR-TEST",

- ligar o cronómetro e contar 1 minuto e 30 segundos até ao fim da injeção,
- após 1 minuto e 30 segundos de agitação rápida, reduz-se a velocidade de agitação para 40 rotações por minuto,
- após 13 minutos e 30 segundos a 40 rotações por minuto, interrompe-se a agitação e retiram-se as pás de agitação,
- ao cabo de 20 minutos de DECANTAÇÃO, introduz-se um tubo de recolha da bomba peristáltica em cada vaso até a uma profundidade de 5 cm abaixo da superfície e no centro do vaso.

Arranca-se com a bomba e recolhe-se cerca de 40 ml. Regula-se o caudal de recolha da bomba de tal modo que duração de recolha não ultrapasse os 3 minutos. Essas amostras serão destinadas à medição da turvação residual. A medição efectua-se num turbidímetro RATIO/XR HACH.

Os resultados são expressos em NTU (= Nephelometric Turbidity Unit), unidade ligada à quantidade residual de partículas nas águas tratadas.

Efectua-se quatro ensaios.

Mede-se para cada ensaio e para cada produto o valor de turvação  $T_p$ , ou para o PCSA de referência  $T_r$  e depois exprime-se a diferença de eliminação de turvação de acordo com a relação seguinte:

$$\text{Média de NTU em \%} = \text{Média de } (T_{p1a4}/T_{r1a4}) \times 100$$

$$\text{Desvio tipo em percentagem sobre a soma das razões } (T_{p1a4}/T_{r1a4}) \times 100$$

#### **MEDIÇÃO DO ALUMÍNIO RESIDUAL:**

Realizou-se este ensaio em amostras após 20 minutos de decantação. Filtra-se as soluções sobrenadantes nas membranas Millipore a 0,45  $\mu\text{m}$ . A adição de uma gota de ácido azótico concentrado ULTRA-PUR evita a precipitação eventual do

alumínio. Realiza-se a medição por Absorção Atômica Electrotérmica NFT 90-119 1993. A unidade é o  $\mu\text{g/l}$ .

Mede-se para cada ensaio e para cada produto o teor residual de alumínio  $\text{Alp}$ , ou para o PCSA de referência  $\text{Alr}$  e depois exprime-se a diferença de teor residual em alumínio, de acordo com a relação seguinte:

$$\text{Média de } \text{Al}_{\text{res}} \text{ em } \% = \text{Média de } (\text{Alp}_{1a4}/\text{Alr}_{1a4}) \times 100$$

$$\text{Desvio tipo em percentagem sobre a soma das razões } (\text{Alp}_{1a4}/\text{Alr}_{1a4}) \times 100$$

### **ESTABILIDADE À TEMPERATURA DE 40°C:**

Anota-se em relação ao aparecimento de sólido no fundo dos frascos quer sob forma cristalizada, quer sob a forma de turvação com depósito floconoso. Ela deve ser de pelo menos 1 mês.

### **ESTABILIDADE à temperatura ambiente:**

Anota-se em relação ao aparecimento de sólido ao fundo dos frascos. Ela deve ser de pelo menos 3 meses. As estabilidades são efectuadas em soluções de PCSA tendo uma quantidade ponderal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo menos igual a 8%.

Os resultados encontram-se reunidos no quadro seguinte.

Nesse quadro:

- NC: exemplo não de acordo com a invenção.
- NTU (%) representa a média de NTU em % de acordo com a relação mencionada anteriormente.
- $\text{Al}_{\text{res}}$  (%) representa a média de  $\text{Al}_{\text{res}}$  em % de acordo com a relação pré-mencionada anteriormente.
- + + + + significa muito importante
- + + + significa média

- + + significa reduzida

- + significa muito reduzida

Exemplos	NTU (em %)	Al <sub>res</sub> (em %)	Aspecto flocos	ESTABILIDADE	
				A 25°C	A 40°C
Exemplo 1	103 ± 9	106 ± 5	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 2	118 ± 18	97 ± 15	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 3	105 ± 10	110 ± 10	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 4	160 ± 25	119 ± 13	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 5	100 ± 15	114 ± 7	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 6 NC	75 ± 10	140 ± 9	Médio	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 7	90 ± 10	120 ± 10	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 8	101 ± 15	105 ± 4	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 9	90 ± 20	116 ± 2	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 10	96 ± 20	116 ± 7	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 11	92 ± 11	117 ± 8	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 12	94 ± 13	107 ± 7	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 13	90 ± 5	122 ± 3	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 14	91 ± 7	125 ± 3	Grosso	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 15	120 ± 40	101 ± 15	Médio	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 16 NC	212 ± 32	170 ± 20	Médio	> 3 meses	> 1 mês
Exemplo 17 NC	70 ± 9	193 ± 12	Grosso	< 2 meses cristal ++++	< 1/2 mês cristal ++++
Exemplo 18 NC	250 ± 30 ausência de floculação	193 ± 12 filtração não representativa	Ausência de flocos	< 1 mês cristal ++++	< 1/4 mês cristal ++++
PCSA de referência	100	100	médio	> 3 meses	> 1 mês

Constata-se que os produtos obtidos de acordo com a presente invenção (exemplos 1 a 5 e 7 a 15) são:

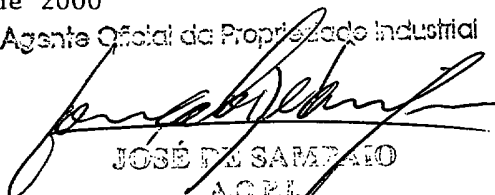
- estáveis (> 3 meses à temperatura ambiente e > 1 mês à temperatura de 40°C),

- permitem obter águas tratadas com uma concentração de alumínio residual inferior a 125% de PCSA de referência e,

- permitem uma eficácia de floculação inferior a 125% em relação ao PCSA de referência.

Lisboa, 9 de Outubro de 2000

126 O Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSÉ DE SAMPAIO  
A.O.P.I.  
Rua do Salitre, 125, n.º-Drt.  
1250 LISBOA

## Reivindicações

1. Processo para preparação de policloro-sulfato de alumínio com alta basicidade que apresenta a fórmula geral:



na qual

o símbolo Y representa um anião de valência 2, tal como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

o símbolo  $\text{M}'$  representa um catião de valência 2, tal como um metal alcalino-terroso,

o símbolo  $\text{M}''$  representa um catião de valência 1, tal como um metal alcalino ou o amónio,

os símbolos a, b, c e d representam números inteiros positivos ou fraccionários positivos não nulos,

e o símbolo e pode ser nulo ou representar um número inteiro positivo ou fraccionário positivo tais que

$$1,8 < a < 2,25$$

$$0,001 < c < 0,150$$

$$b = 3 - 2c - a \text{ e } 2d + e + b \leq 3,$$

e tendo um basicidade  $\beta$  compreendida entre 60% e 75%, sendo essa basicidade definida pela fórmula

$\beta = 100 \times (3\text{Al} + 2\text{M}' + \text{M}'' - 2\text{Y} - \text{Cl})/3\text{Al}$  na qual os símbolos Al,  $\text{M}'$ ,  $\text{M}''$ , Y e Cl são expressos em moles, consistindo o referido processo em fazer contactar um composto básico de um metal alcalino, de preferência em solução aquosa e pelo menos um composto básico de um metal alcalino-terroso ou um halogeneto de um metal alcalino-terroso, em suspensão aquosa ou em pó, na presença de iões sulfato

com uma solução de cloreto de alumínio básico de fórmula geral:



na qual o símbolo x representa um número compreendido entre 0,1 e 1,5 e  $y = 3 - x$ , a uma temperatura compreendida entre a temperatura ambiente (cerca de 25°C) e 70°C, sendo o referido processo caracterizado pelo facto de se realizar após a basificação uma cozedura do meio reaccional obtido, a uma temperatura, dita temperatura de cozedura, compreendida entre 60°C e 95°C, de uma maneira tal que a duração da cozedura esteja compreendida entre 3 h e 20 h e, de preferência compreendida entre 5 h e 9 h para uma temperatura de cozedura de 60°C e que a temperatura de cozedura esteja compreendida entre 5 minutos e 15 minutos e, de preferência entre 7 minutos e 10 minutos para uma temperatura de cozedura de 95°C.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 60°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 5 horas e 9 horas.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 95°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 7 minutos e 10 minutos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 70°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 1 hora e 5 horas.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 70°C, a duração de cozedura se encontrar

compreendida entre 1 hora e 4 horas.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 80°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 10 minutos e 1 hora e 45 minutos.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 80°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 30 minutos e 1 horas e 30 minutos.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 85°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 10 minutos e 1 hora e 45 minutos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 85°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 30 minutos e 1 hora.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 90°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 5 minutos e 45 minutos.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de para uma temperatura de cozedura de 90°C, a duração de cozedura se encontrar compreendida entre 7 minutos e 10 minutos.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o composto básico de um metal alcalino ser escolhido de entre NaOH, KOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub> e as misturas de pelo menos dois dos compostos básicos de um metal alcalino enumerados anteriormente.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o composto básico de um metal alcalino ser NaOH ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o composto básico de um metal alcalino-terroso ser escolhido entre CaO, MgO,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  e as misturas de pelo menos dois dos compostos básicos de um metal alcalino-terroso enumerados anteriormente.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o composto básico de um metal alcalino-terroso ser  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  ou MgO.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o halogeneto de um metal alcalino-terroso ser  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{MgCl}_2$ .

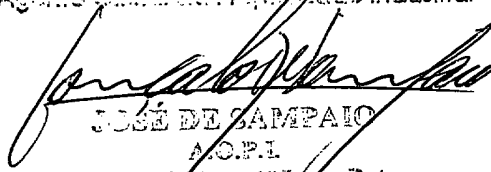
17. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de o halogeneto de um metal alcalino-terroso ser  $\text{CaCl}_2$ .

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a basicidade  $\beta$  do policloro-sulfato de alumínio de alta basicidade de fórmula geral (I) se encontrar compreendida entre 65% e 70%.

19. Aplicação dos policloro-sulfatos de alumínio de alta basicidade de fórmula geral (I) obtidos por um processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 18 ao tratamento de águas potáveis.

Lisboa, 9 de Outubro de 2000

12 O Agente Oficial da Propriedade Industrial

  
JOSÉ DE SAMPAIO  
A.O.P.I.  
Rua do Salitre, 195 - 1.º - D.º  
1250 LISBOA



## Resumo

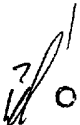
### **“Processo de preparação de policloro-sulfatos básicos de alumínio e as suas aplicações”**

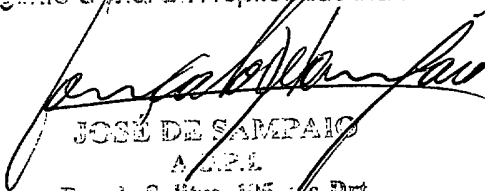
A presente invenção tem por objecto um processo para a preparação de policloro-sulfatos básicos de alumínio.

Este processo consiste em efectuar, após basificação, uma cozedura a uma temperatura compreendida entre 60°C e 95°C de uma maneira tal que a duração da cozedura é tanto mais curta quanto mais elevada for a temperatura de cozedura.

Os policloro-sulfatos obtidos de acordo com o processo da invenção são utilizáveis no tratamento de águas potáveis, de efluentes e na indústria papelreira.

Lisboa, 9 de Outubro de 2000

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial

  
JOSÉ DE SAMPAIO  
A.O.P.I.  
Rua do Sulfato, 195, 1c-Drt.  
1250 LISBOA